

文章编号: 1674-7054(2015)02-0197-07

微波消解 ICP-MS 测定茶叶中稀土元素的不确定度评定

陈保, 蒲泓君, 姜东华, 罗正刚

(国家普洱茶产品质量监督检验中心, 云南 普洱 665000)

摘要: 采用微波消解电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定茶叶中稀土元素的含量,对样品称量、样品消解、样品定容、标准溶液的配制、标准曲线的拟合、仪器测量重复性等影响不确定的分量进行分析,按 JJF 1059.1-2012《测量不确定度的评定与表示》的规定进行合成。结果表明:样品称量和定容对测量结果影响不大,标准溶液的配制、标准曲线拟合、重复性测量及样品消解等因素对测定结果准确性影响大,应加以严格控制,以提高稀土元素测定结果的准确性和客观性。

关键词: 电感耦合等离子体质谱仪; 稀土元素; 不确定度; 影响因素

中图分类号: O 657.31

文献标志码: A

不确定度的评定是对检测数据客观真实性的评价,是国家资质认定评审准则对实验室的要求^[1]。国家标准 GB/T 27025-2008《检测和校准实验室能力的通用要求》^[2]在技术要求方面强化了评定测量不确定度,同时指出,在必要时,要对测量结果的不确定度进行评定。茶叶是世界上公认的天然健康饮品,为满足市场需求,许多茶叶生产者不断探索增产提质的新技术,如叶面喷施稀土,这种措施虽能提早发芽、改善茶鲜叶机械组成,但稀土元素的过量富集会对人体造成潜在的危害,GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[3]中规定茶叶稀土氧化物总量 $\leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。近年来,部分茶叶稀土超标问题严重影响到茶叶的正常销售和茶叶在消费者心中的形象,损害了我国茶叶产品尤其是特种茶在全球市场上的竞争优势,不利于我国茶叶产业的可持续、健康发展。笔者采用国家标准 GB 5009.94-2012《食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定》中的方法^[4],利用电感耦合等离子体质谱仪同时检测茶叶中的16种稀土元素,通过系数换算出稀土氧化物的总含量。按照 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》中规定的方法和要求^[5],同时查阅相关的 ICP-MS 法测定元素的不确定度分析方面的文献^[6-10],对茶叶中稀土元素的测量不确定度进行分析与评定,旨在提高茶叶中稀土元素测定结果的准确性和客观性。

1 材料与方 法

1.1 样品 随机选取某一厂家生产的普洱茶样品,经高速粉碎机粉碎,混匀,备用。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器 Nexion 300X 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司);微波消解仪(美国 CEM 公司); Millipore 型超纯水仪(美国 Millipore 公司);AL204 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.2.2 试剂 多元素混合标准液 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), 标准贮备液 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Sc) (国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);仪器调谐液(美国 PE 公司)。

收稿日期: 2014-11-28

基金项目: 普洱市科技项目(2014-1)

作者简介: 陈保(1984-),女,工程师,研究方向:仪器分析. E-mail: chenbao8493@163.com

1.3 分析方法

1.3.1 样品消解 将粉碎好的茶叶样品准确称取 0.3 g, 加入 5 mL HNO₃, 旋紧罐盖, 放置 1 h, 按照微波消解仪的标准操作步骤进行消解(消解条件见表 1)。冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 将消解罐放入控温电热板上, 于 140 °C 赶酸, 至溶液剩余约 1.0 mL, 将消解罐取出放冷, 并将消化液转移至 50 mL 容量瓶中, 用超纯水洗涤消解罐 3 次, 洗液合并于容量瓶中并定容至刻度, 混匀备用。制试剂空白对照。

表 1 微波消解的程序

Tab. 1 The procedure for microwave digestion

Step	Power/W	Rand/min	Control/°C	Hold/min
1	800	5	120	2
2	800	4	150	5
3	800	4	180	20

1.3.2 校准曲线的绘制 吸取 0.1 mL 标准储备溶液(Sc , 1 000 mg · L⁻¹) 和 1 mL 多元素混合标准储备溶液(100 mg · L⁻¹) 于 100 mL 容量瓶中, 加 2 mL HNO₃, 用超纯水定容至刻度, 摇匀, 得到工作液(1 mg · L⁻¹)。吸取不同体积的多元素混合标准工作液(1 mg · L⁻¹), 用 2% 的 HNO₃ 定容至 100 mL 容量瓶中, 配制成质量浓度为 0, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 20.00 μg · L⁻¹ 的混合标准溶液。

1.3.3 仪器工作条件 射频功率: 1 200 W, 等离子体气体流量: 18.0 L · min⁻¹, 辅助气流量: 1.2 L · min⁻¹; 载气流量: 0.89 L · min⁻¹; 采样模式: 跳峰; 重复 3 次; 氧化物: CeO⁺/Ce⁺ < 3%; Ce²⁺/Ce⁺ < 3%。

1.4 不确定度评定

1.4.1 不确定度数学模型 测定茶叶中稀土元素 X_i 的数学模型为:

$$X_i = \frac{(C_i - C_{i0}) \times V}{m \times 1\,000}$$

式中 X_i : 样品中第 i 个稀土元素含量, 单位为 mg · kg⁻¹; C_i : 样液中第 i 个稀土元素测定值, 单位为 μg · L⁻¹; C_{i0} : 样品空白液中第 i 个稀土元素测定值, 单位为 μg · L⁻¹; V : 样品消化液定容体积, 单位为 mL; m : 样品称量, 单位为 g。

1.4.2 不确定度来源分析 测量方法的主要步骤为样品称重、样品消化、定容、标准系列制备、仪器分析。其中, 样品消化的不确定最复杂, 可以通过回收率来评估。因此, 本实验的不确定度主要来源于以下几个方面: 1) 样品称重引入的不确定度; 2) 回收率引入的不确定度; 3) 定容引入的不确定度; 4) 样品溶液中元素浓度引入的不确定度。

2 结果与分析

2.1 样品称重引入的不确定度 $u_{m,rel}$ 样品所用天平为 AL204 梅特勒电子天平, 最小分值为 0.1 mg, 准确称量 0.300 0 g 样品, 该天平经检定, 最大允许误差 ±1 mg, 按均匀分布计算 $k = \sqrt{3}$, 标准不确定度 $u_m = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.000\,58$ g, 相对标准不确定度 $u_{m,rel} = \frac{u_m}{0.300\,0} = \frac{0.000\,58}{0.300\,0} = 0.001\,9$, 由此可知, 样品称量引入的不确定度较小。

2.2 回收率引入的不确定度 $u_{R,rel}$ 称取 6 份茶叶样品进行消解, ICP-MS 法测定, 由于样品消解不完全或消解过程中元素损失、污染等, 使样品中的元素不能完全进入到待测溶液中。16 种稀土元素回收实验结果分别为: Sc: 95.0% ~ 103.8%; Y: 98.8% ~ 111.3%; La: 89.9% ~ 95.8%; Ce: 88.8% ~ 97.1%; Pr: 89.9% ~ 97.9%; Nd: 88.1% ~ 96.0%; Sm: 90.4% ~ 98.5%; Eu: 90.7% ~ 97.3%; Gd: 89.7% ~ 97.6%; Tb: 92.0% ~ 98.7%; Dy: 93.0% ~ 99.6%; Ho: 92.3% ~ 99.4%; Er: 91.2% ~ 99.4%; Tm: 91.7% ~ 98.2%; Yb: 91.6% ~ 98.6%; Lu: 94.2% ~ 100.8% (平行试验 6 次)。样品回收率按均匀分布计算, 不确定度按下式计算:

$$u_{2rel} = \sqrt{\frac{(a^+ - a^-)^2}{12}}$$

从表2可知,16种元素由回收率引入的不确定度 u_{Rrel} 在 0.017 3 ~ 0.036 1 之间,对样品测定影响较大,因此在样品的消解过程中应对其严格控制。

表2 回收率的不确定度
Tab. 2 Uncertainty of recovery

Element	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
a^+	103.8	111.3	95.9	97.1	97.9	96.0	98.5	97.3
a^-	95.0	98.8	89.9	88.8	89.9	88.1	90.4	90.7
u_{Rrel}	0.025 4	0.036 1	0.017 3	0.024 0	0.023 1	0.022 8	0.023 4	0.019 0
Element	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
a^+	97.6	98.7	99.6	99.4	99.4	98.2	98.6	100.8
a^-	89.7	92.0	93.0	92.3	91.2	91.7	91.6	94.2
u_{Rrel}	0.022 8	0.019 3	0.019 0	0.020 5	0.023 7	0.018 8	0.020 2	0.019 0

2.3 定容引入的不确定度 消解液定容至 50 mL 容量瓶中,其不确定度包括 3 个部分:校准引入的不确定度、温度效应引入的不确定度、定容至刻度时由体积重复性引入的不确定度。

2.3.1 校准引入的不确定度 50 mL A 级容量瓶的允许误差为 ± 0.05 mL,按均匀分布计算 $k = \sqrt{3}$,则 50 mL 容量瓶引入的校准不确定度为 $u_{50(1)} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029$ mL。

2.3.2 温度效应引入的不确定度 实验过程中环境温度变化 ± 3 °C,按均匀分布计算 $k = \sqrt{3}$,水的膨胀系数 $\alpha = 2.1 \times 10^{-4} \cdot \text{°C}^{-1}$,玻璃的膨胀系数为 $9.75 \times 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ (可忽略),则 50 mL 容量瓶由温度效应引入的不确定度为 $u_{50(2)} = \frac{50 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.018$ mL。

2.3.3 定容至刻度时由体积重复性引入的不确定度 对 50 mL 容量瓶加水进行 10 次定容称量,得到其标准偏差为 0.030 mL,即 $u_{50(3)} = 0.030$ mL。

2.3.4 合成由定容引入的不确定度 $u_{v,rel} = \frac{\sqrt{0.029^2 + 0.018^2 + 0.030^2}}{50} = 0.000 9$,由此可知,由样品定容引入的不确定度较小。

2.4 样品溶液中的元素浓度引入的不确定度 样品溶液中的元素浓度引入的不确定度 $u_{xn,rel}$ 由 3 部分组成:1) 标准溶液配制引入的不确定度 $u_{B,rel}$; 2) 标准曲线拟合引入的不确定度 $u_{c,rel}$; 3) 重复测定引入的不确定度 $u_{p,rel}$ 。

2.4.1 标准溶液引入的不确定度 $u_{B,rel}$

2.4.1.1 标准物质引入的不确定度 $u_{b,rel}$ 由标准物质证书中查得钪标准溶液扩展不确定度 U 为 0.7%,15 种混标溶液的扩展不确定度 U 为 1.4%,扩展因子 $k = 2$,则由标准物质引入的相对标准不确定度分别为 $u_{b,rel(sc)} = \frac{0.7\%}{2} = 0.003 5$; $u_{b,rel(y La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu)} = \frac{1.4\%}{2} = 0.007 0$,由此可知,标准物质引入的不确定度由其标准本身决定。

2.4.1.2 标准溶液稀释过程引入的不确定度 $u_{D,rel}$ 该项不确定度包括容量瓶、移液管引入的不确定度。其来源主要有 3 个方面:1) 校准引入的不确定度; 2) 温度效应引入的不确定度; 3) 重复性引入的不确定度。本实验过程中使用到 100 mL 容量瓶,1 mL 移液管。

容量瓶引入的不确定度:100 mL A 级容量瓶的允许误差为 ± 0.10 mL,按均匀分布计算 $k = \sqrt{3}$,100 mL

容量瓶引入的校准不确定度为 $u_{100(1)} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mL}$; 容量瓶由温度效应引入的不确定度同 2.3.2 $\mu_{100(2)} = \frac{100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.036 \text{ mL}$; 溶液定容时由体积重复性产生的标准不确定度同 2.3.3 $\mu_{100(3)} = 0.013 \text{ mL}$ 。

按以上不确定度分量计算可知, 100 mL 容量瓶引入的相对标准不确定度为 $u_{100 \text{ rel}} = \frac{\sqrt{0.058^2 + 0.036^2 + 0.013^2}}{100} = 0.00069$, 可知容量瓶引入的标准不确定度较小。

移液管引入的不确定度: 1 mL 移液管允许误差为 $\pm 1 \mu\text{L}$, 故 $u_{1(1)} = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.00058 \text{ mL}$; 实验过程中环境温度变化 $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, 故 $u_{1(2)} = \frac{1 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00036 \text{ mL}$; 用 1 mL 移液管吸取水 1 mL, 重复称重 10 次, 得到其标准偏差为 0.0028, 即 $u_{1(3)} = 0.0028 \text{ mL}$ 。所以, 1 mL 移液管移取 1.0 mL 液体引入的相对不确定度为: $u_{1 \text{ rel}} = \frac{\sqrt{0.00058^2 + 0.00036^2 + 0.0028^2}}{1} = 0.0029$, 可知由 1 mL 移液管引入的不确定度较小。

稀释过程引入的不确定度: 取 0.1 mL 标准储备溶液 ($\text{Sc } 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 1 mL 15 种稀土多元素混合标准储备溶液 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 于 100 mL 容量瓶中, 加 2 mL HNO_3 , 用超纯水定容至刻度, 摇匀, 得到工作液 ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。 $u_{D \text{ rel}} = \sqrt{u_{100 \text{ rel}}^2 + u_{1 \text{ rel}}^2} = \sqrt{0.00069^2 + 0.0029^2} = 0.0030$ 。合成标准溶液引入的相对不确定度 $u_{B \text{ rel}} = \sqrt{u_{b \text{ rel}}^2 + u_{D \text{ rel}}^2}$, 则 $u_{B \text{ rel}(\text{Sc})} = \sqrt{0.00035^2 + 0.0030^2} = 0.0046$; $u_{B \text{ rel}(\text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu})} = \sqrt{0.0070^2 + 0.0030^2} = 0.0076$ 。由此可知, 标准溶液引入的不确定度 $u_{B \text{ rel}}$ 的大小主要取决于标准溶液稀释过程引入的不确定度 $u_{D \text{ rel}}$, 因此, 在配制标准溶液时, 应尽量减少标准溶液的配制稀释步骤。

2.4.2 标准曲线拟合引入的不确定度 $u_{c \text{ rel}}$ ICP-MS 仪器调谐至参数最优化条件, 采用 5 个浓度水平的标准溶液, 分别重复测定 3 次, 得到相应响应值的平均值, 回归方程 $Y = bX$ (b 为斜率) 和其相关系数 r , 样品和空白分别测定 6 次, 得到样品浓度均值 X_i 和空白值 X_0 , 其测量不确定度由下式计算:

$$u_{c \text{ rel}} = \frac{S_R}{B \times C} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(\bar{C}_0 - \bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n (C_{0j} - \bar{C}_0)^2}} \quad \text{其中 } S_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=0}^n (R_{aj} - A_j)^2}{n-2}}$$

式中: B : 斜率; S_R : 标准曲线的残差标准差; n : 标准曲线的点数 $n = 15$ (每个标准溶液浓度进行 3 次测量共 15 次); p : 待测样品的重复测定次数 $p = 6$; \bar{C} : 待测样品浓度的平均值; \bar{C}_0 : 回归曲线各点浓度的平均值; C_{0j} : 各标准液浓度值; R_{aj} : 各标准溶液的实际响应值; A_j : 根据回归曲线计算的理论值。

表 3 校准曲线拟合引入的不确定度

Tab. 3 Uncertainty of standard curve fitting

Element	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
S_R	0.0102	0.0045	0.0034	0.0096	0.0080	0.0166	0.0126	0.0186
\bar{C}_0	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
B	1.0029	0.9959	0.9950	0.9922	0.9929	1.0034	0.9972	0.9998
\bar{C}	0.431	2.356	2.888	2.597	0.564	1.978	0.543	0.186
$u_{c \text{ rel}}$	0.0158	0.0011	0.0007	0.0022	0.0094	0.0051	0.0167	0.0679
Element	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S_R	0.0240	0.0200	0.0122	0.0017	0.0068	0.0185	0.0169	0.0127
\bar{C}_0	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
B	0.9989	0.9997	0.9973	0.9942	0.9986	1.0008	1.0020	0.9997
\bar{C}	0.415	0.058	0.326	0.069	0.214	0.034	0.234	0.038
$u_{c \text{ rel}}$	0.0388	0.2368	0.0253	0.0170	0.0214	0.3723	0.0488	0.2285

由表 3 可知, 各元素由校准曲线的拟合引入的不确定度 $u_{c \text{ rel}}$ 为 0.0007 ~ 0.2368, 各元素差异较大,

其大小主要取决于待测样品浓度的平均值。

2.4.3 重复测定引入的不确定度 $u_{p,rel}$ 对同一份样品溶液平行测定 10 次,计算平均值 \bar{C} 及标准偏差 S 。

按 A 类不确定度评定,各元素由重复性引入的相对标准不确定度 $u_{p,rel} = \frac{S}{\bar{C} \times \sqrt{10}}$ 结果见表 4。由表 4 可

知,各元素由重复测定引入的不确定度 $u_{p,rel}$ 在 0.004 2 ~ 0.021 2 之间,不同元素差异较大,其大小主要取决于待测样品浓度的平均值。

2.4.4 样品溶液中的元素浓度 X_0 的合成不确定度 $u_{x_0,rel}$ 计算以上 3 项合成得出样品溶液中的元素浓

度 X_0 的合成不确定度 $u_{x_0,rel} = \sqrt{u_{B,rel}^2 + u_{C,rel}^2 + u_{p,rel}^2}$ 结果见表 5。由表 5 可知,样品溶液中各元素浓度 X_0

的合成不确定度 $u_{x_0,rel}$ 在 0.008 7 ~ 0.373 0 之间,差异较大,其影响因素也不同,样品中元素 Y, La, Ce 的

合成不确定度 $u_{x_0,rel}$ 主要来自标准物质的相对标准不确定度 $u_{B,rel}$ 的影响,其余元素合成不确定度 $u_{x_0,rel}$ 主要来自标准曲线拟合引入的不确定度 $u_{c,rel}$ 。

表 4 重复性引入的不确定度
Tab. 4 Uncertainty of repeatability

Element	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
S	0.134 9	0.276 7	1.224 7	2.362 6	0.250 0	0.904 2	0.186 9	0.022 6
\bar{C}	0.431	2.356	2.888	2.597	0.564	1.978	0.543	0.186
$u_{p,rel}$	0.027 1	0.004 7	0.004 2	0.006 5	0.006 8	0.006 9	0.007 7	0.012 6
Element	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S	0.196 1	0.021 6	0.080 9	0.009 2	0.025 1	0.003 0	0.032 3	0.005 3
\bar{C}	0.415	0.058	0.326	0.069	0.214	0.034	0.234	0.038
$u_{p,rel}$	0.009 3	0.012 9	0.012 0	0.008 2	0.008 0	0.021 2	0.011 7	0.007 7

表 5 样品溶液中的元素浓度 X_0 的合成不确定度计算

Tab. 5 Combined uncertainty calculation for element concentration of X_0 in the sample solution

Element	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
$u_{B,rel}$	0.004 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6
$u_{C,rel}$	0.015 8	0.001 1	0.000 7	0.002 2	0.009 4	0.005 1	0.016 7	0.067 9
$u_{p,rel}$	0.027 1	0.004 7	0.004 2	0.006 5	0.006 8	0.006 9	0.007 7	0.012 6
$u_{x_0,rel}$	0.031 7	0.009 0	0.008 7	0.010 2	0.013 9	0.011 5	0.019 9	0.069 5
Element	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$u_{B,rel}$	0.007 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6	0.007 6
$u_{C,rel}$	0.038 8	0.236 8	0.025 3	0.017 0	0.021 4	0.372 3	0.048 8	0.228 5
$u_{p,rel}$	0.009 3	0.012 9	0.012 0	0.008 2	0.008 0	0.021 2	0.011 7	0.007 7
$u_{x_0,rel}$	0.040 6	0.237 3	0.029 0	0.020 5	0.024 1	0.373 0	0.050 8	0.228 8

2.5 样品溶液中稀土元素含量的合成不确定度 根据以上分析,各标准不确定度分量见表 6。由表 6 可知,采用微波消解电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定茶叶中稀土元素的含量,不确定度主要来源于回收率和元素浓度 X_0 ,所以样品消解、标准溶液的配制、校准曲线的拟合是样品测定的关键步骤。

表 6 各相对标准不确定度分量汇总

Tab. 6 Summary of relative standard uncertainty of each component

Source	Symbol	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Sample weighing	$u_{m\ rel}$	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9
Recovery	$u_{R\ rel}$	0.025 4	0.036 1	0.017 3	0.024 0	0.023 1	0.022 8	0.023 4	0.019 0
Constant volume	$u_{v\ rel}$	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9
Element concentration	$u_{x_0\ rel}$	0.031 7	0.009 0	0.008 7	0.010 2	0.013 9	0.011 5	0.019 9	0.069 5

Source	Symbol	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Sample weighing	$u_{m\ rel}$	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9	0.001 9
Recovery	$u_{R\ rel}$	0.022 8	0.019 3	0.019 0	0.020 5	0.023 7	0.018 8	0.020 2	0.019 0
Constant volume	$u_{v\ rel}$	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.000 9
Element concentration	$u_{x_n\ rel}$	0.040 6	0.237 3	0.029 0	0.020 5	0.024 1	0.373 0	0.050 8	0.228 8

$$u_{rel}(C_s) = \sqrt{u_{m\ rel}^2 + u_{R\ rel}^2 + u_{v\ rel}^2 + u_{x_0\ rel}^2}; C_s = x_0 \times \frac{V}{m \times 1\ 000} = X_0 \times \frac{50}{0.318\ 2 \times 1\ 000} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}); u(C_s) = u_{rel}(C_s) \times C_s;$$

置信概率为 0.95 时取包含因子 $k=2$ 则扩展不确定度按式 $U = k \times u(C_s)$ 计算 汇总情况 见表 7。

表 7 扩展不确定度的计算

Tab. 7 Calculation of expanded uncertainty

Element	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Relative combined uncertainty	0.040 7	0.037 3	0.019 5	0.026 2	0.027 0	0.025 6	0.030 8	0.072 1
RE content C_s	0.059	0.319	0.391	0.351	0.076	0.267	0.073	0.025
Combined uncertainty $u(C_s)$	0.002	0.012	0.008	0.009	0.002	0.007	0.002	0.002
Expanded uncertainty U	0.005	0.024	0.015	0.018	0.004	0.014	0.005	0.004

Element	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Relative combined uncertainty	0.046 6	0.238 1	0.034 7	0.029 1	0.033 9	0.373 5	0.054 7	0.229 6
RE content C_s	0.056	0.008	0.044	0.009	0.029	0.005	0.032	0.005
Combined uncertainty $u(C_s)$	0.003	0.002	0.002	0	0.001	0.002	0.002	0.001
Expanded uncertainty U	0.005	0.004	0.003	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002

2.6 茶叶中稀土氧化物总量测量不确定度的计算 用 ICP-MS 测定茶叶中 16 种稀土元素 称样量为 0.3 g, 通过系数换算出该茶叶中稀土氧化物的测量结果见表 8。该茶叶样品中稀土氧化物总量为 $(2.118 \pm 0.136) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 置信概率为 0.95 包含因子为 2。

表 8 茶叶稀土氧化物的结果及扩展不确定度

Tab. 8 Results and expanded uncertainty of total amount rare earth oxides in tea

Element	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
RE content C_s	0.059	0.319	0.391	0.351	0.076	0.267	0.073	0.025
Expanded uncertainty U	0.005	0.024	0.015	0.018	0.004	0.014	0.005	0.004
Conversion factor of RE oxides F	1.534	1.270	1.173	1.228	1.208	1.166	1.160	1.158
RE oxides content COi	0.091	0.405	0.459	0.431	0.092	0.311	0.085	0.029
Expanded uncertainty of RE oxides content U	0.008	0.030	0.018	0.022	0.005	0.016	0.006	0.005

Element	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
RE content C_s	0.056	0.008	0.044	0.009	0.029	0.005	0.032	0.005
Expanded uncertainty U	0.005	0.004	0.003	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002
Conversion factor of RE oxides F	1.153	1.176	1.148	1.146	1.143	1.142	1.139	1.137
RE oxides content COi	0.065	0.009	0.051	0.010	0.033	0.006	0.036	0.006
Expanded uncertainty of RE oxides content U	0.006	0.005	0.003	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002

3 讨论

采用电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中稀土元素时,由实际计算结果得知,其测量不确定度主要来源于回收率和样品溶液中的元素浓度引入不确定度。而称量、样品溶液的定容引入的不确定度很小,可以忽略不计。本实验结果与王欣美等^[6]和陈佳等^[10]的研究结论一致。样品溶液中的元素浓度带来的不确定度来自于标准溶液的配制、标准曲线拟合和重复性测量。由于重质量数的稀土元素在茶叶中的含量极低,标准溶液需进行多次稀释步骤,误差则在每一步稀释过程中逐级传递。因此,在实际工作中,应尽量减少稀释步骤,选择精度高的量器,在标准溶液配制中获得准确度高的对照品溶液。

对于校准曲线的拟合产生的不确定度,从计算过程分析,溶液中元素浓度越大,则由标准曲线拟合引入的不确定度越小,标准曲线的相关系数在达到要求的情况下对不确定度的影响不大,因此,低浓度元素比高浓度元素更不易得到准确结果。由于重复性测量不确定度来自于测量仪器的性能和精度,因此,在实际工作中,核查仪器,对仪器进行维护等是保证实验结果准确可靠的基础。回收率引入的不确定度来源于消解过程,因此,选择合适的消解方法对结果的准确性具有重要意义。消解方法应能使样品消解完全、不损失元素、加入的试剂少(减少引入污染的机会)等。微波消解法,由于其全密闭的消解环境,可以消除环境对样品的污染,挥发性元素也不会损失,因此,回收率高。

参考文献:

- [1] 中国实验室国家认可委. 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京: 中国质检出版社, 2006.
- [2] 国家质量监督检验检疫总局. 检测和校准实验室能力的通用要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [4] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [6] 王欣美, 王柯, 季申. ICP-MS 法测定中药中铜、砷、镉、汞、铅含量的不确定度评定[J]. 药品检验, 2012, 31(3): 136-140.
- [7] 冯信平. 微波消解 ICP-MS 测定土壤中铅、镉的不确定度评定[J]. 热带生物学报, 2010, 1(1): 31-35.
- [8] 韩家才, 韦航, 李亦军, 等. 茶叶中稀土氧化物总量的测量不确定度评估[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(3): 1436-1438.
- [9] 李安, 李海燕, 郝丽, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定茶叶中稀土元素及其不确定度的评定[J]. 分析仪器, 2008, 2: 45-48.
- [10] 陈佳, 乔菲, 金红宇, 等. ICP-MS 法测定马钱子中重金属及有害元素含量的不确定度评定[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(12): 2176-2182.

Uncertainty Evaluation of Rare Earth Elements in Pu'er Tea by ICP-MS after Microwave Assisted Digestion

CHEN Bao, PU Hongjun, JIANG Donghua, LUO Zhenggang

(National Center for Pu'er Tea Product Quality Supervision and Inspection, Pu'er 665000, China)

Abstract: Samples of Pu'er tea were digested by using a microwave digester and its rare earth elements were determined by ICP-MS. Uncertainty components such as sample weighing, digestion, constant volume, preparation of standard solutions, curve fitting and measurement repeatability were analyzed, and they were combined according to JJF 1059.1-2012 (Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement). The sample weighing and constant volume were found to have no obvious effect on the determination while the other factors such as preparation of standard solution, standard curve fitting, repeatability testing and sample digestion had higher effect on the determination and should be controlled strictly for improving the accuracy and objectivity of the determination of rare earth elements.

Key words: ICP-MS; rare earth elements; uncertainty; influencing factor